

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-247748

(P2000-247748A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int. Cl.

C 0 4 B 35/584

識別記号

F I

C 0 4 B 35/58

テ-リ-ト* (参考)

1 0 2 D 4 G 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-43863

(22) 出願日 平成11年2月22日 (1999.2.22)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

(72) 発明者 田中 広一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4G001 BA03 BA04 BA08 BA09 BA22

BA32 BA48 BA49 BA73 BB03

BB04 BB08 BB09 BE22 BB32

BB48 BB49 BB51 BB67 BB73

BC13 BC54 BC57 BD14 BD16

BE11 BE22 BE23 BE26

(54) 【発明の名称】 高韧性窒化珪素質焼結体

(57) 【要約】

【課題】強度を維持しつつ高い破壊靱性値を有する窒化珪素質焼結体を得る。

【解決手段】窒化珪素を60～99モル%と、周期律表第3a族元素を酸化物換算で1～10モル%と、Alを酸化物換算で0～10モル%と、不純物をSiO₂換算で1～30モル%の割合で含有する窒化珪素質焼結体であって、平均長径が5～50μm、平均アスペクト比が5以上の窒化珪素柱状結晶粒子からなるマトリックス中に、長径が80μm以上、アスペクト比が5以上の窒化珪素柱状結晶粒子が3～15体積%の割合で分散してなる。

(2) 000-247748 (P2000-)48

【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化珪素を60～99モル%と、周期律表第3a族元素を酸化物換算で1～10モル%と、Alを酸化物換算で0～10モル%と、不純物的酸素をSiO₂換算で1～30モル%の割合で含有する窒化珪素質焼結体であって、平均長径が5～50μm、平均アスペクト比が5以上の窒化珪素柱状結晶粒子からなるマトリックス中に、長径が80μm以上、アスペクト比が5以上の窒化珪素柱状結晶粒子が3～15体積%の割合で分散してなることを特徴とする高靱性窒化珪素質焼結体。

【請求項2】平均粒径が1～5μmの窒化珪素以外の硬質粒子を0.5～25重量部の割合で分散含有してなる請求項1記載の高靱性窒化珪素質焼結体。

【請求項3】前記窒化珪素以外の硬質粒子がTa、Nb、Mo、Wのシリサイド及びSiCの中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項2記載の高靱性窒化珪素質焼結体。

【請求項4】前記不純物的酸素の二酸化珪素換算の前記周期律表第3a族元素の酸化物換算量に対するモル比が2以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載の高靱性窒化珪素質焼結体。

【請求項5】前記窒化珪素の結晶粒子の粒界に主として前記不純物的酸素及び周期律表第3a族元素が存在し、該粒界にはシリコンオキシナイトライド、モノシリケート及び、ダイシリケートからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の結晶相が析出している請求項1又は請求項4記載の高靱性窒化珪素質焼結体。

【請求項6】前記不純物的酸素の二酸化珪素換算の前記周期律表第3a族元素の酸化物換算量に対するモル比が2未満であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載の高靱性窒化珪素質焼結体。

【請求項7】前記窒化珪素の結晶粒子の粒界に主として前記不純物的酸素及び周期律表第3a族元素が存在し、該粒界にはYAM、アパタイト、メリライト及び、ワラストナイトからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の結晶相が析出している請求項1又は請求項6記載の高靱性窒化珪素質焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、破壊靱性に優れ、特にピストン、シリンダー、バルブ、カムローラー、ロッカーアーム、ピストンリング、ピストンピンなどの自動車用部品や、タービンロータ、タービンブレード、ノズル、コンバスタ、スクロール、ノズルサポート、シールリング、スプリングリング、ディフューザ、ダクト、シュラウドなどのガスタービンエンジン用部品に好適に使用される高靱性窒化珪素質焼結体に関する。

【0002】

セラミックスとして、特に熱機用構造用材料としてその応用が進められている。このような窒化珪素質焼結体は、窒化珪素粉末に対して周期律表第3a族元素酸化物等の焼結助剤を添加混合し、成形後、非酸化性雰囲気中で1500～2000℃の温度にて焼成することにより得られている。

【0003】ところが、窒化珪素質焼結体は、優れた特性を有する反面、靱性は他のセラミック材料よりは高いものの、金属材料に比べると低いという問題を有している。そこで、この破壊靱性を高めるために、これまで窒化珪素結晶を針状、柱状化し、クラックの伸展を抑制する方法、あるいはウィスカーや微小粒子を添加し複合化する方法がとられてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来技術によれば、窒化珪素結晶を成長させ粗大化することにより、ブルアウト、クラックディフレクション、ボンディング等の効果により破壊靱性が向上するとされている。しかしながら、従来の方法では、クラックの進行に対し柱状化した粗大粒子のみではその存在量が少ないために前述する効果が得られにくいために、破壊靱性の向上効果が不十分であり、場合によっては、粗大粒を起点としたクラックが発生しやすいために強度が低下するという問題があった。

【0005】また同様に、SiCなどの微小粒子を分散させる方法も、SiC粒子を多量に配合しないとその効果が得られにくく、またSiC量が多いと焼結性が低下するために高密度の焼結体を得られにくく、いずれも破壊靱性の向上効果が不十分である。また、焼結性の低下により強度が劣化する等の問題があり決定的な対策には到っていないのが現状である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、破壊靱性及び組織に対して検討を加えたところ、破壊靱性の対して窒化珪素粒子の柱状化した粗大粒子のみならず、粗大粒子をとりまくマトリックス粒子を適量存在させ、そのマトリックスを形成する結晶粒子の粒径を制御し、同時に柱状の粗大粒子の粒径およびその量を制御することにより、高い強度を有したまま、破壊靱性を大きく向上できることを見いだし、本発明に至った。

【0007】即ち、本発明の高靱性窒化珪素質焼結体によれば、窒化珪素を60～99モル%と、周期律表第3a族元素を酸化物換算で1～10モル%と、Alを酸化物換算で0～10モル%と、不純物的酸素をSiO₂換算で1～30モル%の割合で含有するとともに、平均長径が5～50μm、平均アスペクト比が5以上の窒化珪素柱状結晶粒子からなるマトリックス中に、長径が80μm以上、アスペクト比が5以上の窒化珪素柱状結晶粒

(3) 000-247748 (P2000-H48)

【0008】また、かかる焼結体においては、さらに、窒化珪素以外の平均粒径が $1\sim 5\mu\text{m}$ の硬質粒子を0.5～25重量部の割合で分散含有してもよく、その場合、前記硬質粒子としては、Ta、Nb、Mo、Wのシリサイド及びSiCの中から選ばれる少なくとも1種以上が好適である。

【0009】さらに、組成上、高温での耐酸化性を重視する場合には、前記不純物的酸素の二酸化珪素換算(SiO_2)の前記周期律表第3a族元素の酸化物換算量(RE_2O_3)に対するモル比($\text{SiO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$)が2以上であることが望ましく、その場合、前記不純物的酸素及び周期律表第3a族元素が前記窒化珪素の結晶粒子の粒界に主として存在し、該粒界にはシリコンオキシナイトライド、モノシリケート及び、ダイシリケートからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の結晶相が析出していることが望ましい。

【0010】また、高温強度を重視する場合には、前記 $\text{SiO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$ のモル比が2未満であることが望ましく、その場合、前記不純物的酸素及び周期律表第3a族元素が窒化珪素の結晶粒子の粒界に主として存在し、該粒界にはYAM、アバタイト、メリライト及び、ワラストナイトからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の結晶相が析出していることが望ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の窒化珪素質焼結体は、窒化珪素結晶を主成分として、その結晶の粒界を構成する主成分として、周期律表第3a族元素、不純物的酸素、場合によっては、Alを含む。ここで不純物的酸素とは、焼結体中の全酸素量から添加物として周期律表第3a族元素化合物とAl中に化学量論的に含まれる酸素を差し引いた残りの酸素の意であり、そのほとんどは窒化珪素原料に含まれる酸素、あるいは添加される窒化珪素として混入するものであり、これらは全てSi-Oの化学結合を含む。例えば SiO_2 として存在すると考えられる。

【0012】本発明によれば窒化珪素質焼結体は、組織的には、窒化珪素結晶を主結晶相とするものであるが、本発明の特徴は、この窒化珪素結晶粒子が、微小柱状結晶粒子(以下、単に微小粒子という。)からなるマトリックス中に、粗大柱状結晶粒子(以下、単に粗大粒子という。)からなる分散相が存在することが重要である。そして、このマトリックスを構成する微小粒子は、平均長径が $5\sim 50\mu\text{m}$ 、特に $10\sim 40\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比が5以上、特に10以上であり、この微小粒子からなるマトリックス中に、長径が $80\mu\text{m}$ 以上、特に $100\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が5以上、特に10以上の粗大粒子が3～15体積%、特に5～10体積%の割合で存在することが重要である。

は平均アスペクト比が5よりも小さいと、高い破壊靱性が得られず、 $50\mu\text{m}$ よりも大きいと、強度が低下するためである。

【0014】一方、長径が $80\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が5以上の粗大粒子の量が3体積%よりも少ないと、破壊靱性の向上効果が得られず、15体積%よりも多いと、これらの粗大粒子が破壊源となり、強度が劣化するためである。

【0015】なお、この粗大粒子の存在割合は、焼結体の断面による走査型電子顕微鏡写真(SEM)から、長径が $80\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が5以上の粗大粒子の占める面積比率を体積比率として求めることができる。

【0016】マトリックスとは、上記長径が $80\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が5以上の粗大粒子以外の粒子群の総称であって、上記粗大粒子以外の結晶粒子の長径の平均値およびアスペクト比の平均値を求めたものである。

【0017】本発明における焼結体の具体的組成としては、窒化珪素を60～99モル%と、周期律表第3a族元素を酸化物換算で1～10モル%と、Alを酸化物換算で0～10モル%と、不純物的酸素を SiO_2 換算で1～30モル%の割合で含有する。これは、窒化珪素量が60モル%より少ないと高温強度が発揮されず、周期律表第3a族元素が1モル%未満では緻密化が不十分であり、10モル%を越えると高温強度及び高温耐クリープ性が劣化する。Alも同様に10モル%を越えると高温強度及び高温耐クリープ性が劣化する。また、不純物的酸素が1モル%よりも少ないと、焼結性が劣化し、緻密化不足となり、30モル%よりも多いと高温強度及び高温耐クリープ性が劣化するためである。

【0018】また、かかる焼結体において、高温での耐酸化性を重視する場合には、前記不純物的酸素の二酸化珪素換算(SiO_2)の前記周期律表第3a族元素の酸化物換算量(RE_2O_3)に対するモル比($\text{SiO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$)が2以上、特に2.1以上であることが望ましく、その場合、前記不純物的酸素及び周期律表第3a族元素が窒化珪素の結晶粒子の粒界に主として存在し、該粒界にはモノシリケート、ダイシリケート、およびシリコンオキシナイトライドの群から選ばれる少なくとも1種の結晶相が析出していることが望ましい。

【0019】但し、シリコンオキシナイトライド結晶相は窒化珪素結晶と類似の特性を有するが、その量が多くなると窒化珪素の柱状化を阻害し、破壊靱性値を低下させる恐れがあることから、さらに望ましくは、モノシリケートあるいはダイシリケート相が主として析出するのがよい。

【0020】また、高温強度を重視する場合には、前記 $\text{SiO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$ のモル比が2未満、特に1.8以下であることが望ましく、その場合、前記不純物的酸素

(4) 000-247748 (P2000-II) 訂正

ライト及び、ワラストナイトの群から選ばれる少なくとも1種の結晶相が析出していることが望ましい。

【0021】さらに、本発明によれば、破壊靱性や強度の改善のために、さらには、前記窒化珪素、周期律表第3a族元素酸化物、酸化アルミニウム、酸化珪素からなる窒化珪素成分100重量部に対して、平均粒径が1～5 μ mのTa、Nb、Mo、Wのシリサイド及びSiCの中から選ばれる少なくとも1種以上の硬質粒子を0.5～2.5重量部の割合で分散含有することもできる。

【0022】本発明によれば、上記のように、窒化珪素質焼結体の粗大粒子及びマトリックスの粒子の粒径及びアスペクト比を制御することにより、粗大粒子のみでは効果が少なかったクラックディフレーション等の効果が、柱状の微小粒子からなるマトリックスにより増大される結果、強度を低下させることなく、破壊靱性を改善することができる。さらに、前記硬質粒子はクラックの進展を妨げる効果があることから、さらに破壊靱性を向上できる。

【0023】次に、本発明の窒化珪素質複合材料を製造する場合の方法について説明すると、まず出発原料として、窒化珪素粉末、周期律表第3a族元素酸化物、あるいは場合により酸化アルミニウム、酸化珪素粉末を添加してなる。また添加形態として周期律表第3a族元素酸化物とSiO₂からなる化合物、または窒化珪素と周期律表第3a族元素酸化物とSiO₂の化合物粉末を用いることもできる。用いられる窒化珪素粉末は、 α 型、 β 型のいずれでも使用することができ、その平均粒子径は0.4～1.2 μ mが適当であり、直接窒化法、イミド分解法などのいずれの製法によるものであってもかまわない。また、粗大粒子形成用として、平均粒径が3～5 μ mの粉末を混合することも可能である。

【0024】本発明によれば、これらの粉末を用いて、前述したような組成を満足するように調合する。調合に際して前述したSiO₂/RE₂O₃比を制御する場合、窒化珪素中に不可避に含まれる酸素をSiO₂分あるいは製造過程で吸着される酸素分等を考慮して周期律表第3a族元素酸化物量を決定するが、場合によってはSiO₂粉末を添加して調整すればよい。さらには、平均粒径が1～5 μ mのTa、Nb、Mo、Wのシリサイド及びSiCの中から選ばれる少なくとも1種以上の硬質粒子粉末を前記窒化珪素、周期律表第3a族元素酸化物、酸化アルミニウム、酸化珪素からなる窒化珪素成分100重量部に対して、0.5～2.5重量部の割合で添加する。

【0025】上記の割合で各粉末を秤量後、振動ミル、回転ミル、バレルミルなどで十分に混合した後、混合粉末を所望の成形手段、例えば、金型プレス、鋳込み成形、押出成形、射出成形、射出成形、冷間熱水圧ア

S)により焼成することによって相対密度95%以上に緻密化することが出来る。本発明によれば、マトリックスの柱状化を促進し、アスペクト比を高めるとともに、さらに適量の粗大粒子を生成させるためには、まず一次焼成として、0.5～2.0気圧の窒素雰囲気中において、1600～1800℃で3時間以上保持して一次焼成して、緻密化を抑制しつつ窒化珪素の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移を行って粗大粒子の核となる長径2 μ m以上の β 型窒化珪素を析出させる。

【0027】次いで、一次焼成後の焼結体をSiO、Al(g)、Al₂O等の焼結促進ガスを含有する窒素ガス圧2.0～100気圧の雰囲気中にて、1800～2000℃の温度で二次焼成する方法が有効である。この時のSiOガスは、成形体とともにSi粉末とSiO₂粉末との混合粉末を配置することによりSiOガスを発生できる。また、Al、Al₂Oガスは、Al₂O₃粉末あるいはAl₂O₃+Y₂O₃など混合粉末を配置することにより発生できる。

【0028】このSiOガスやAl、Al₂Oガスが存在しないと、液相成分の分解が多くなり、特に、焼成時にSiOガスがない場合、焼結体外周部のシリコンオキシナイトライド結晶が分解しやすくなり、表層より数mm程度の部分に分解層が生成し色調差が生じる場合がある。

【0029】ここで一次焼成の焼成温度が1600℃より低いと組織全体が粗大化し緻密化せず、1800℃よりも高いと分解が多く緻密化を阻害する。特に1630～1770℃で焼成することが望ましい。また、窒素圧が2.0気圧よりも高いと、高圧のガスが試料内部に閉じ込められ、焼結を阻害する。

【0030】また、二次焼成の焼成温度が1800℃よりも低いと、緻密化を促進することができず、焼成温度が2000℃を越えると窒化珪素結晶が粒成長し、強度劣化を引き起こす。この時の窒素圧が2.0気圧よりも低いと分解が生じSiが析出する。

【0031】さらには、上記のようにして作製した焼結体をN₂ガスやArガスなどによる1000気圧以上の圧力下で1500～1900℃の温度で熱間静水圧焼成(HIP)法により処理することによりさらに緻密化を高めることができる。

【0032】さらに、上記の焼成後の冷却過程で焼成温度から1000℃までの温度範囲を200℃/hr以下の速度で徐冷するか、または焼結体をN₂雰囲気中で1000～1700℃で熱処理することにより粒界相の結晶化を促進し特性のさらなる改善を行うことができる。

【0033】さらに高い寸法精度が要求される場合には、窒化珪素粉末の一部または全部をSi粉末に置き換えて成形体を作製し、これを窒素含有雰囲気中、800

(5) 000-247748 (P2000-L改訂)

とにより、焼成時の収縮を小さくすることが出来る。

【0034】

【実施例】原料粉末として窒化珪素粉末A（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $9\text{m}^2/\text{g}$ 、 α 率98%以上、酸素量1.1重量%）と、窒化珪素粉末B（平均粒径 $4\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$ 、 α 率98%以上、酸素量1.1重量%）と、周期律表第3a族元素酸化物（ RE_2O_3 ）粉末および酸化珪素（ SiO_2 ）粉末、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）粉末、平均粒径が $2\sim 3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末、 TaSi_2 、 NbSi_2 、 MoSi_2 、 WSi_2 、 SiC の各粉末を用いて、これらを適量混合しメタノールを溶媒として窒化珪素ボールを用いて120時間回転ミルで混合粉碎し、スラリーを乾燥後、直径60mm、厚み20mmの形状に $3\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力でラバープレス成形した。

【0035】そしてかかる成形体を表1、2、3に示す温度にて一次焼成および二次焼成を行った。なお焼成にあたっては、一次焼成は、窒素1気圧とし、その焼成炉内に、 Si/SiO_2 混合粉末を配置して SiO ガスを発生させた。また、二次焼成は、窒素10気圧中で Si/SiO_2 混合粉末を配置して SiO ガスを発生させ、窒素ガス加圧焼成（GPS）を行った。

【0036】なお、表1中のGPS+HIPは、上記GPS条件で焼成後、 1700°C 、窒素圧2000atmで1時間熱間静水圧焼成したものである。

【0037】得られた焼結体に対してアルキメデス法による比重から対理論密度比を算出するとともに $3\times 4\times$

40mm のテストピース形状に切断研磨し、JIS-R1601に基づき室温強度およびJIS-R1604に基づき 1500°C での4点曲げ抗折強度試験を実施し、JIS-R1607に基づき破壊靱性値の測定を実施した。破壊靱性またX線回折測定により焼結体の粒界相の結晶を同定し、主結晶相および副結晶相を決定した。

【0038】なお、表1、2、3中の不純物的酸素量は、焼結体を粉碎し化学分析によって酸素量を求め、添加した周期律表第3a族元素酸化物中の酸素量及び Al_2O_3 の酸素量を除いた酸素量を SiO_2 換算したものである。また大気中 1500°C で100時間放置した前後の重量変化を測定し酸化重量増を測定した。但し、室温強度が600MPa以下のものについては、 1500°C 強度、破壊靱性の測定および酸化重量増の測定は目的に適さないため省略した。

【0039】また、組織については、各焼結体の断面をエッチングした後、走査型電子顕微鏡写真から、長径が $80\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が5以上の窒化珪素粒子の面積比率を求め、これを体積比率とした。そして、それら粗大粒子の平均長径と平均アスペクト比を計算した。さらに、上記長径が $80\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が5以上の結晶粒子以外の窒化珪素結晶粒子について平均長径と平均アスペクト比を計算した。また、焼成前と焼成後の寸法差から収縮率を求めた。

【0040】

【表1】

(6) 000-247748 (P2000-48)

試料 No.	組成 (モル%)					SiO ₂		焼成温度℃		焼成方法
	Si	N ₂	RE ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	RE ₂ O ₃		一次	二次	
1	91.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 1	<0.01	2.5	2.5		1750	1950	GPS
2	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS
3	70.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 7	<0.01	17.5	2.5		1750	1950	GPS
4	60.0	5.0	Lu ₂ O ₃ 10	<0.01	25.0	2.5		1750	1950	GPS
* 5	94.65	5.0	Lu ₂ O ₃ 0.1	<0.01	0.25	2.5		1750	1950	GPS
* 6	42.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 15	<0.01	37.5	2.5		1750	1950	GPS
7	83.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	1	7.5	2.5		1750	1800	GPS
8	79.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	5	7.5	2.5		1750	1800	GPS
9	74.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	10	7.5	2.5		1750	1800	GPS
*10	69.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	15	7.5	2.5		1750	1800	GPS
11	89.0	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	3.0	1.0		1750	1950	GPS
12	87.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	4.5	1.5		1750	1950	GPS
13	85.7	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	6.3	2.1		1750	1950	GPS
14	83.0	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	9.0	3.0		1750	1950	GPS
15	84.5	5.0	Y ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS
16	84.5	5.0	Yb ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS
17	84.5	5.0	Er ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS
18	84.5	5.0	Dy ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS
19	84.5	5.0	Ho ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS
20	84.5	5.0	Tb ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS
21	84.5	5.0	Sc ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS
22	84.5	5.0	Tm ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS
*23	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1550	1950	GPS
24	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1650	1950	GPS
25	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS
*26	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1850	1950	GPS
*27	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1780	GPS
28	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1850	GPS
*29	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	2050	GPS
30	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5		1750	1950	GPS+HIP

*号は本発明の範囲外の試料を示す。

【0041】

【表2】

(7) 000-247748 (P2000-勁莉)

試料 No.	組成 (モル%)					SiO ₂ RCO ₂	硬質粒子 (重量部)	焼成温度℃		焼成 方法
	Si	N ₂	RE ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂			一次	二次	
31	91.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 1	<0.01	2.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
32	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
33	70.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 7	<0.01	17.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
34	60.0	5.0	Lu ₂ O ₃ 10	<0.01	25.0	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
*35	94.65	5.0	Lu ₂ O ₃ 0.1	<0.01	0.25	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
*36	42.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 15	<0.01	37.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
37	83.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	1	7.5	2.5	SiC 5	1750	1800	GPS
38	79.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	5	7.5	2.5	SiC 5	1750	1800	GPS
39	74.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	10	7.5	2.5	SiC 5	1750	1800	GPS
*40	69.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	15	7.5	2.5	SiC 5	1750	1800	GPS
41	89.0	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	3.0	1.0	SiC 5	1750	1950	GPS
42	87.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	4.5	1.5	SiC 5	1750	1950	GPS
43	85.7	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	6.3	2.1	SiC 5	1750	1950	GPS
44	83.0	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	9.0	3.0	SiC 5	1750	1950	GPS
45	84.5	5.0	Y ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
46	84.5	5.0	Yb ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
47	84.5	5.0	Er ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
48	84.5	5.0	Dy ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
49	84.5	5.0	Hf ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
50	84.5	5.0	Tb ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
51	84.5	5.0	Sc ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
52	84.5	5.0	Tm ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	1750	1950	GPS
53	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 1	1750	1950	GPS
54	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 10	1750	1950	GPS
55	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 20	1750	1950	GPS
56	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	TaSi ₂ 5	1750	1950	GPS
57	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	NbSi ₂ 5	1750	1950	GPS
58	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	MoSi ₂ 5	1750	1950	GPS
59	84.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	WSi ₂ 5	1750	1950	GPS
60	83.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	1	7.5	2.5	SiC 1	1750	1950	GPS
61	83.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	1	7.5	2.5	SiC 10	1750	1950	GPS
62	83.5	5.0	Lu ₂ O ₃ 3	1	7.5	2.5	SiC 20	1750	1950	GPS

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0042】

【表3】

(8) 000-247748 (P2000-148)

試料 No.	組 成 (モル%)						SiO ₂		硬質粒子 (表面部)	焼成温度℃		焼成 方法
	Si ₃ N ₄		Si	RE ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	RE ₂ O ₃	一次		二次		
63	64.5	5.0	20	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	—	—	1750	1950	GPS
64	64.5	5.0	50	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	—	—	1750	1950	GPS
65	14.5	5.0	70	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	—	—	1750	1950	GPS
66	0	5.0	84.5	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	—	—	1750	1950	GPS
67	64.5	5.0	20	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	5	1750	1950	GPS
68	64.5	5.0	50	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	5	1750	1950	GPS
69	14.5	5.0	70	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	5	1750	1950	GPS
70	0	5.0	84.5	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	5	1750	1950	GPS
71	79.5	10.0	0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	—	—	1750	1950	GPS
72	74.5	10.0	0	Lu ₂ O ₃ 3	5	7.5	2.5	—	—	1750	1900	GPS
73	79.5	10.0	0	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	5	1750	1950	GPS
74	74.5	10.0	0	Lu ₂ O ₃ 3	5	7.5	2.5	SiC 5	5	1750	1900	GPS
75	59.5	10.0	20	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	—	—	1750	1950	GPS
76	59.5	10.0	20	Lu ₂ O ₃ 3	<0.01	7.5	2.5	SiC 5	5	1750	1950	GPS

【0043】

【表4】

(9) 000-247748 (P2000-5N48)

試料 No.	処理 割合 (%)	マトリックス		分散相			抗折強度 (MPa)		破壊 性値 (MPa · m ^{1/2})	酸化 重量 増 (mg/ cm ²)	粒界 結晶相	収縮 率 (%)
		平均 長径 (μm)	平均 短径 (μm)	平均 長径 (μm)	平均 短径 (μm)	体積 比率 (%)	室温	1500°C				
1	97	40	15	120	12	5	630	400	9.0	0.08	ダイヤモンド	18
2	100	30	15	130	18	8	750	500	9.6	0.10	ダイヤモンド	20
3	100	27	13	135	20	10	730	460	9.2	0.11	ダイヤモンド	20
4	100	20	13	130	17	10	700	430	9.0	0.09	ダイヤモンド	20
* 5	90	70	10	150	20	20	450	—	—	—	ダイヤモンド	14
* 6	100	15	10	—	—	0	700	320	6.0	0.13	ダイヤモンド	20
7	100	27	17	125	18	10	800	250	9.3	0.90	—	20
8	100	25	15	130	18	12	760	—	9.1	—	—	20
9	100	20	12	140	20	14	700	—	8.5	—	—	20
* 10	100	3	10	140	20	16	650	—	6.5	—	—	20
11	100	35	18	135	18	10	850	600	9.8	1.05	ダイヤモンド	20
12	100	40	17	130	18	8	790	580	9.6	0.40	ダイヤモンド	20
13	100	35	16	130	17	9	770	510	9.3	0.15	ダイヤモンド	20
14	100	20	13	100	16	7	750	430	8.8	0.07	ダイヤモンド	20
15	100	25	13	140	20	10	780	400	9.2	0.10	ダイヤモンド	20
16	100	27	15	130	18	10	750	430	9.4	0.08	ダイヤモンド	20
17	100	28	15	130	18	8	750	420	9.2	0.09	ダイヤモンド	20
18	100	30	17	135	20	10	720	400	9.1	0.08	ダイヤモンド	20
19	100	30	15	120	18	8	700	400	9.2	0.09	ダイヤモンド	20
20	100	25	16	120	18	8	720	420	9.3	0.10	ダイヤモンド	20
21	100	35	17	130	18	11	750	470	9.5	0.09	ダイヤモンド	20
22	100	30	15	120	16	8	720	430	9.2	0.10	ダイヤモンド	20
* 23	94	60	12	90	13	5	530	—	—	—	ダイヤモンド	13
24	100	10	10	95	15	7	780	520	8.4	0.10	ダイヤモンド	20
25	100	40	19	135	22	13	700	430	10.0	0.09	ダイヤモンド	20
* 26	90	70	18	85	20	10	470	—	—	—	ダイヤモンド	10
* 27	92	60	17	80	19	8	500	—	—	—	ダイヤモンド	12
28	100	15	12	90	15	8	800	530	8.3	0.10	ダイヤモンド	20
* 29	100	60	20	200	25	25	500	—	—	—	ダイヤモンド	20
30	100	30	15	130	18	8	650	550	9.3	0.10	ダイヤモンド	20

* 日本発明の範囲外の試料を示す。

【0044】

【表5】

(10) 00-247748 (P2000-複列)

試料 No.	処理 温度比 (%)	マトリックス		分散相			抗折強度 (MPa)		破壊 性値 (MPa · m ^{1/2})	酸化 重量 増 (mg/ cm)	粒界 結晶相	収 縮 率 (%)
		平均 長径 (μ m)	平均 短径 (μ m)	平均 長径 (μ m)	平均 短径 (μ m)	体 積 比 率 (体積%)	室温	1500°C				
31	95	40	15	130	14	7	620	410	9.5	0.09	ガラス	15
32	100	35	17	140	20	10	720	480	9.7	0.09	ガラス	20
33	100	32	15	135	20	11	700	450	9.5	0.11	ガラス	20
34	100	25	15	135	18	11	680	360	9.3	0.10	ガラス	20
*35	90	65	15	160	21	23	480	—	—	—	ガラス	10
*36	100	18	12	—	—	0	580	350	6.5	0.12	ガラス	20
37	100	30	18	130	18	12	760	210	9.5	0.95	—	20
38	100	28	18	135	20	14	780	—	9.5	—	—	20
39	100	18	11	130	18	12	730	—	9.0	—	—	20
*40	100	4	10	130	14	4	700	—	6.1	—	—	20
41	100	40	20	130	19	11	830	600	9.9	1.10	セラミ	20
42	100	35	18	125	17	7	800	570	9.8	0.48	セラミ	20
43	100	30	15	120	15	8	780	530	9.6	0.12	ガラス	20
44	100	23	14	110	16	7	780	450	9.2	0.08	ガラス	20
45	100	30	15	140	18	12	780	400	9.4	0.11	ガラス	20
46	100	30	17	135	17	12	780	440	9.7	0.09	ガラス	20
47	100	35	18	135	18	10	760	430	9.5	0.10	ガラス	20
48	100	35	19	140	22	12	700	400	9.4	0.10	ガラス	20
49	100	35	18	130	20	10	680	400	9.5	0.10	ガラス	20
50	100	30	19	125	19	10	700	400	9.6	0.09	ガラス	20
51	100	30	18	130	19	10	700	410	9.6	0.09	ガラス	20
52	100	40	20	135	20	12	720	450	9.7	0.10	ガラス	20
53	100	30	15	120	18	8	750	500	9.3	0.08	ガラス	20
54	100	40	18	130	18	10	700	450	9.8	0.10	ガラス	20
55	98	45	21	120	17	12	680	450	10.0	0.08	ガラス	19
56	100	30	15	120	18	8	750	500	9.4	0.10	ガラス	20
57	100	26	13	100	15	6	780	520	9.2	0.13	ガラス	20
58	100	40	19	130	20	11	710	450	9.9	0.10	ガラス	20
59	100	35	18	130	19	9	740	480	9.5	0.12	ガラス	20
60	100	20	13	100	15	8	870	200	8.8	1.00	—	20
61	100	35	20	120	19	13	750	300	9.7	0.95	—	20
62	99	40	22	140	20	14	700	350	10.0	0.90	—	19

*印は、本発明の請求範囲外を示す。

【0045】

【表6】

(表1) 00-247748 (P2000-#図表)

試料 No.	対照 緻密 度比 (%)	マトリックス		分散相			抗折強度 (MPa)		破壊 靱性値 (MPa・ m ^{1/2})	酸化 重量 増 (mg/ cm ²)	粒界 結晶相	収 縮 率 (%)
		平均 長径 (μm)	平均ア スペクト 比	平均 長径 (μm)	平均ア スペクト 比	存 在 比 率 (体積%)	室温	1500℃				
63	100	35	16	130	18	10	730	490	9.6	0.10	ダイシケート	15
64	100	35	16	135	19	11	720	490	9.7	0.11	ダイシケート	10
65	100	35	16	130	18	10	730	500	9.5	0.10	ダイシケート	5
66	98	40	18	140	20	12	700	450	9.7	0.12	ダイシケート	2
67	100	30	15	120	17	11	750	510	9.5	0.10	ダイシケート	15
68	100	35	18	130	17	10	740	520	9.5	0.09	ダイシケート	10
69	99	40	17	130	18	12	700	470	9.7	0.12	ダイシケート	5
70	97	45	20	130	18	13	680	420	9.9	0.10	ダイシケート	2
71	100	30	15	140	20	12	730	490	9.9	0.10	ダイシケート	20
72	100	23	15	135	19	14	750	—	9.8	—	—	20
73	100	38	18	145	21	13	700	450	10.0	0.10	ダイシケート	20
74	100	30	18	140	21	15	720	—	9.9	—	—	20
75	100	35	17	140	19	13	710	460	10.0	0.09	ダイシケート	15
76	100	37	19	140	19	13	700	460	10.2	0.10	ダイシケート	15

【0046】表1～6の結果によれば、周期律表第3a族元素酸化物量が1モル%より少ない試料No. 5、35では緻密化不足となり、機械的特性が劣化する。また周期律表第3a族元素酸化物量が10モル%を超える試料No. 6、36及びアルミニウム含有量が10モル%を超える試料No. 10、40では所望の組織が得られず破壊靱性が劣化した。焼成条件においては、一次焼成温度が1600℃より低い試料No. 23では全体が粗大化し緻密体を得られなかった。一方、一次焼成温度が1800℃より高い試料No. 26では、分解が激しく緻密体を得られなかった。また二次焼成温度が1800℃より低い試料No. 27では緻密体を得られなかった。一方、二次焼成温度が2000℃より高い試料No. 29では酸化珪素の粒成長が激しく強度劣化した。

【0047】これらの比較例に対して本発明の窒化珪素質焼結体は、常温強度600MPa以上、破壊靱性値8

MPa・m^{1/2}以上の優れた特性が達成された。なお、Al₂O₃量が1モル%を超える試料は、1500℃の高温強度および1500℃酸化重量増の測定ができず、高温強度の観点からはAl₂O₃量は少ない方が望ましく、粒界相にメリライト、YAM、アパタイトなどが析出しているもの、また高温での耐酸化性の観点からは粒界相にダイシケートが析出している方がよいことがわかる。

【0048】

【発明の効果】以上の通り、本発明の高靱性窒化珪素質焼結体によれば、窒化珪素粒子の柱状化した粗大粒子のみならず、微細な柱状粒子からなるマトリックス中に、適量の柱状の粗大粒子を分散させ、それらの結晶粒子の長径およびアスペクト比を制御することにより、高い強度を有したまま、破壊靱性を大きく向上できることが出来る。